Том (А) XVIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1976 № 6

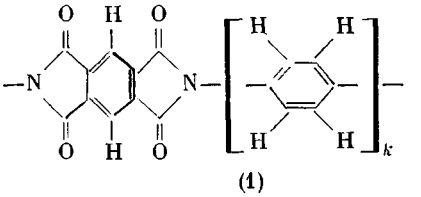
УДК 541.64:539.199

ОРИЕНТАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В ВОЛОКНАХ ИЗ ПОЛИИМИДОВ С ПРЯМОЛИНЕЙНЫМИ ЦЕПЯМИ

Ю. Г. Баклагина, Г. И. Горяйнов, Н. В. Ефанова, А. И. Кольцов, Л. Н. Коржавин, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, Н. Р. Прокопчук

Методами ПМР, ИК-спектров и дифракции рентгеновых лучей показано, что при сходных условиях получения волокон из трех полиимидов на основе пиромеллитового диангидрида и трех диаминов: парафенилендиамина, бензидина и терфенилдиамина – в случае бензидина достигается значительно лучшая ориентация полимерных цепей. На основе данных ПМР найдено, что соседние фенильные циклы диаминных фрагментов макромолекул развернуты друг относительно друга на значительный угол.

Молекулярная и надмолекулярная структура ароматических полиимидов в связи с их механическими свойствами рассматривалась в работах [1–4]. В данной работе выполнено количественное изучение ориентации макромолекул в волокнах из трех полиимидов с жесткими прямолинейными цепями



(1)

В их число входят полимеры, полученные на основе пиромеллитового диангидрида с парафенилендиамином (1, $k=1$), с бензидином (1, $k=2$) и с терфенилдиамином (1, $k=3$). Ориентация изучена тремя независимыми методами: рентгеновской дифракцией, ИК-спектроскопией и ПМР.

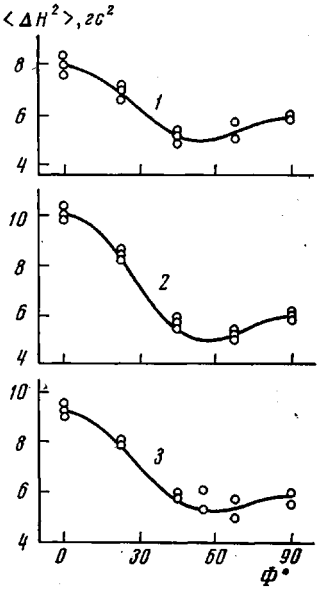
ПМР. Ориентация макромолекул изучаемых полимеров должна четко проявляться в спектрах ПМР, поскольку самые короткие межпротонные вектора (между протонами фенильного цикла в *орто*-положении друг к другу), практически полностью определяющие величину внутримолекулярного вклада в среднеквадратичную ширину (второй момент) линии ПМР, параллельны оси макромолекулы. Действительно, наблюдается сильная зависимость ширины (ΔH) и второго момента $\langle \Delta H^2 \rangle$ сигнала ПМР всех трех полимеров (особенно полимера (1, $k=2$) от угла Φ между осью волокна и магнитным полем спектрометра как при $-196°$ (рисунок), так и при комнатной температуре.

Для количественной оценки степени ориентации необходимо рассчитать угловую зависимость второго момента для идеально ориентированных волокон $\langle \Delta H^2 \rangle_{ид}$. Межмолекулярный вклад ε в $\langle \Delta H^2 \rangle$ предполагается,

как и для других полимеров [1, 5], слабо зависящим от угла Ф и оценивается как разность между вторым моментом изотропного образца $\overline{\langle \Delta H^2 \rangle}$ при −196° и расчетным (по формуле Ван-Флека [6]) значением внутримолекулярного вклада для изотропного образца $\bar{A}$.

Для полимеров (1, k=2 и 3) $\bar{A}$ сильно зависит от угла γ между плоскостями фенильных циклов. При малых γ, когда протоны соседних циклов сближены, вклад $\bar{A}$ превосходит суммарную экспериментальную величину $\overline{\langle \Delta H^2 \rangle}$. Отсюда следует, что соседние фенильные циклы повернуты друг относительно друга на значительный угол. Мы принимаем угол γ близким к 45°, что, с одной стороны, приводит к реалистичным значениям ε (~4 $гс^2$ для всех трех полимеров) и, с другой стороны, согласуется с предсказаниями квантовохимических расчетов [4]. Межцепная упаковка, предположенная на основе данных рентгеновской дифракции [3], допускает такие повороты циклов.

По известным формулам [5] для γ=45° рассчитаны зависимости $A(\Phi)$ внутримолекулярного вклада во второй момент идеально ориентированных волокон. Сложив $A(\Phi)$ и ε, получаем $\langle \Delta H^2 \rangle_{ид}(\Phi)$. Если принять, что в реальном полимере сосуществуют области с беспорядочно расположенными цепями и области со строго параллельными оси волокна макромолекулами, и обозначить долю последних через f (фактор ориентации), то экспериментальную кривую $\langle \Delta H^2 \rangle(\Phi)$ можно аппроксимировать расчетной зависимостью $f\langle \Delta H^2 \rangle_{ид}(\Phi) + (1-f)\overline{\langle \Delta H^2 \rangle}$, варьируя фактор f. На рисунке нанесены такие зависимости, дающие наилучшее согласие с экспериментальными точками. Соответствующие величины f приведены в таблице. Там же средние углы разориентации макромолекул $\alpha_{ср}$, определенные как $\mathrm{Arc\,sin}\,[{}^2/_3(1-f)]^{1/2}$, что позволяет более наглядно сопоставить данные ПМР и дифракции рентгеновых лучей.



Экспериментальные зависимости второго момента линии ПМР полимеров 1 (k=1) (*1*), (k=2) (*2*) и (k=3) (*3*) от угла между осью волокна и магнитным полем при −196°. Сплошными линиями изображены зависимости, рассчитанные для случаев f=0,76 (*1*), 0,93 (*2*) и 0,73 (*3*)

При комнатной температуре для всех трех полимеров кривые $\langle \Delta H^2 \rangle(\Phi)$ по форме близки к кривым при −196°, но лежат ниже последних приблизительно на 3 $гс^2$. Такая же разница зафиксирована и для вторых моментов изотропных образцов. Как и для ранее изученных полиимидов [1], этот факт можно объяснить крутильными колебаниями циклов, что снижает изотропный межмолекулярный вклад во второй момент (такие колебания не могут изменить внутримолекулярный вклад, поскольку наименьшие межпротонные вектора параллельны оси крутильных колебаний [7]).

Рентгеновская дифракция. Все исследуемые волокна обладают аксиальной текстурой, ось которой совпадает с осью вытяжки. Параметры кристаллической структуры полимеров 1 опубликованы ранее [3]. Из рентгенограмм по азимутальной полуширине меридиональных рефлексов 00l [3] с помощью уравнения Поляни [8] был определен средний угол отклонения осей макромолекул от оси ориентации $\alpha_{ср}$ (таблица).

В ИК-поляризованных спектрах данных волокон наблюдается сильная поляризация полос поглощения, что указывает на высокую степень ориентации макромолекул. По дихроичному отношению наиболее поляризованных полос поглощения можно определить фактор ориентации f, который, согласно модели Фразера [9], равен доле полностью ори-

ентированных макромолекул (при беспорядочном расположении остальных). В таблице приведены значения f, определенные по полосе 1020 $см^{-1}$.

Предполагалось, что жесткость и прямолинейная конформация цепей полимеров 1 обеспечит большое число проходных цепей в менее упорядоченных областях фибрилл и высокие значения разрывной прочности σ и модуля упругости E. Однако измеренные прочности оказались сравнительно небольшими (таблица), видимо, вследствие низкой молекулярной массы полимеров. Данные всех примененных экспериментальных методов (таблица) согласуются между собой и указывают, что в сходных условиях в образце (1, k=2) достигается значительно бóльшая степень ориентации, чем в двух других. Этот факт, по-видимому, взаимосвязан с более высокими значениями прочности и модуля упругости волокна (1, k=2) по сравнению с волокнами (1, k=1 и 3). В поисках причин лучших механических и ориентационных показателей полимера (1, k=2) следует иметь в виду, во-первых, приблизительное равенство продольных размеров диаминного и диангидридного фрагментов цепи и, во-вторых, возможное неравенство двухгранных углов между плоскостями соседних по цепи диангидридных циклов в случаях четного и нечетного числа фенильных циклов между ними.

Ориентационные и механические характеристики волокон из полимеров (1,k=1, 2 и 3)

k	f		$\alpha_{ср}$, *град*		σ, *кГ/мм²*	E, *кГ/мм²*
	ПМР	ИКС	ДРЛ *	ПМР		
1	0,76	0,64	26	23	50	2460
2	0,93	0,85	8	12	90	3560
3	0,73	–	18	25	45	2140

* Дифракция рентгеновых лучей.

Соответствие экспериментальных и расчетных кривых $\langle \Delta H^2 \rangle (\Phi)$ и согласие между ориентационными характеристиками, оцененными методом ПМР и другими методами, подтверждают предположения о приблизительной изотропности межмолекулярного вклада в $\langle \Delta H^2 \rangle$ ароматических полиимидов. Необходимость такой проверки обусловлена большим удельным весом межмолекулярного вклада для рассматриваемых здесь полимеров.

Волокна получали в сопоставимых условиях на установке, описанной в [10], из растворов соответствующих полиамидокислот в ДМФ. Исходные волокна сушили, а затем проводили термическую имидизацию в инертной среде при 370°. Механические характеристики волокон определены на установке УМИВ-3 при 20°, зажимной длине образца 25 *мм* и скорости растяжения 20 *мм/мин*.

Спектры ПМР получены на спектрометре JNM-3 на частоте 25 *Мгц*. Приготовление образцов и режим записи спектров не отличаются от примененных ранее [1]. Аппаратура и методика получения рентгенограмм описана в [2, 3]. ИК-спектры получены на спектрометре UR-10 *.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Всесоюзное научно-производственное объединение бумажной промышленности

Поступила в редакцию 21 VII 1975

* Авторы выражают благодарность М. В. Шаблыгину за помощь в снятии ИК-спектров волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. I. Koltsov, Yu, G. Baklagina, B. M. Ginzburg, L. N. Korjavin, M. M. Koton, N. V. Mikhailova, V. N. Nikitin, A. V. Sidorovich,* J. Polymer Sci., *C* 42, 867, 1973.
2. *A. V. Sidorovich, M. M. Koton, E. V. Kuvshinsky, V. N. Nikitin, N. A. Adrova, Yu. G. Baklagina, N. V. Mikhailova,* J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *12*, 1375, 1974.
3. *Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон,* Докл. АН СССР, *221*, 609, 1975.
4. *Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Н. В. Ефанова, А. В. Сидорович, В. А. Зубков,* Высокомолек. соед., *А18*, 1235, 1976.
5. *А. И. Кольцов, М. В. Волькенштейн,* Высокомолек. соед., *7*, 250, 1965.
6. *Э. Эндрю,* Ядерный магнитный резонанс, Изд-во иностр. лит., 1957.
7. *E. R. Andrew,* J. Chem. Phys., *18*, 607, 1950.
8. *М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина,* Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.
9. *R. D. Fraser,* J. Chem. Phys., *20*, 1428, 1952.
10. *Л. Н. Коржавин,* Диссертация, 1971.